

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 343 437

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89108476.6

(5) Int. Cl.<sup>4</sup>: C07C 6/06

(22) Anmeldetag: 11.05.89

(30) Priorität: 13.05.88 DE 3816453

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.11.89 Patentblatt 89/48

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(7) Anmelder: Consortium für elektrochemische  
Industrie GmbH  
Zielstattstrasse 20  
D-8000 München 70(DE)

(72) Erfinder: Eberle, Hans-Jürgen, Dr.  
Ambacher-Strasse 36  
D-8000 München 71(DE)  
Erfinder: Csellich, Christine  
Ottobrunner-Strasse 11  
D-8025 Unterhaching(DE)  
Erfinder: Zeitler, Norbert  
Ganghoferstrasse 21  
D-8000 München 2(DE)  
Erfinder: Meixner, Georg  
Leitzachwerkstrasse 3  
D-8152 Vagen(DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen in Flüssigphase durch Metathesereaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Cyclopolyoctenylen mit einem Polymerisierungsgrad größer oder gleich drei als 0,005 bis 0,2 molare Lösungen bei Verweilzeiten von 10 bis 600 Sekunden mit dem Trägerkatalysator in Kontakt gebracht wird.

EP 0 343 437 A1

## Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen in Flüssigphase durch eine Metathesereaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es ist aus der US-A-4668836 bekannt, Cycloalkadiene durch Metathese von Cycloalkamonoenen in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnR}_4$  herzustellen.

5 Bei allen metathetischen Dimerisierungen von Cycloalkenen zu Cycloalkadienen fallen trotz optimaler Bedingungen höhere Cycloalkapolyene mit einem Polymerisierungsgrad größer oder gleich drei an. Bei der Dimerisierung von Cycloocten zu Cyclohexadecadien sind dies beispielsweise zwischen 50 und 70 Gew.-% (bezogen auf eingesetzte Menge Cycloocten) höherer Cyclopolyoctenylene. Eine sinnvolle Anwendung dieser Cyclopolyoctenylengemische ist bis jetzt nicht bekannt.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen in Flüssigphase durch Metathesereaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Cyclopolyoctenyl mit einem Polymerisierungsgrad größer oder gleich drei als 0,005 bis 0,2 molare Lösungen bei Verweilzeiten von 10 bis 600 Sekunden mit dem Trägerkatalysator in Kontakt gebracht wird.

15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich bei der Metathesereaktion von Cycloocten zu Cyclohexadecadien anfallende Cyclopolyoctenylene ebenfalls in einer Metathesereaktion zu Cycloalkadienen umsetzen. Überraschenderweise liegen hierbei die erreichbaren Ausbeuten bezüglich der Cycloalkadiene deutlich höher, als man es aus der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts erwarten konnte. So können beim Abbau von Cyclopolyoctenylengemischen bis zu 40% erreicht werden.

20 Die Ausbeuten liegen damit annähernd gleich, wie sie bei der Cyclooctenmetathese erhalten werden können, obgleich es sich bei der Cyclopolyoctenylengemisch um eine Abbau-, bei der Cyclooctenmetathese um eine Aufbaureaktion handelt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die bei der Cyclooctenmetathese anfallenden Cyclopolyoctenylene zu wesentlich wertvoller Cycloalkadienen verwertet werden.

25 Mehr noch, da es sich gezeigt hat, daß bei Aufbau und Abbau fast gleichartiges Reaktionsverhalten vorliegt, können zur Herstellung von Cycloalkadienen auch Cycloalkamonoen/Cyclopolyoctenylengemische verwendet werden.

Somit ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen in Flüssigphase durch Metathesereaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30 das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Cycloalkamonoen/Cyclopolyoctenylengemisch, wobei das Cyclopolyoctenyl einen Polymerisierungsgrad größer oder gleich drei aufweist, als 0,005 bis 0,2 molare Lösungen bei Verweilzeiten von 10 bis 600 Sekunden mit dem Trägerkatalysator in Kontakt gebracht wird.

35 Die Angabe Mol bei den Konzentrationen der Lösungen bezieht sich im Sinne der Erfindung auf errechnete Cycloocteneinheiten, die sich ergeben, wenn man die Cyclopolyoctenylene in die Monomeren unterteilt, sowie bei der Verwendung von Cycloalkamonoen/Cyclopolyoctenylengemischen zu den zugegebenen Cycloalkamonoeneinheiten addiert.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren werden 0,01 bis 0,05 molare Lösungen bevorzugt. Bevorzugte Verweilzeiten sind 10 bis 200 Sekunden.

Verwendete Cyclopolyoctenylene entsprechen der allgemeinen Formel



45 und weisen einen Polymerisierungsgrad n von zumindest 3, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 20, auf.

Werden Cyclopolyoctenylene/Cycloalkamonoen-Gemische verwendet, so ist ein Anteil an Cycloalkamonoen von 1 bis 90 Gew.-% (bezogen auf Gesamtgewicht des Gemisches), insbesondere von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt.

50 Bevorzugt verwendete Cycloalkamonoene sind Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclodecen und Cyclododecen. Insbesondere werden Cycloocten oder Cyclohepten eingesetzt.

Es werden insbesondere solche Trägerkatalysatoren eingesetzt, die  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial aufweisen. Die spezifische Oberfläche des Trägermaterials beträgt vorzugsweise 100 bis 300  $\text{m}^2/\text{g}$  nach BET.

Das Trägermaterial wird insbesondere in Form von Hohlsträngen, Kugeln, Zylindern, Würfeln, Kegeln und dergleichen eingesetzt.

Der Gewichtsanteil an  $\text{Re}_2\text{O}_7$  am Gesamtgewicht des Katalysators beträgt vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 7 Gew.-%.

Es ist im Rahmen der Erfindung bevorzugt, solche Trägerkatalysatoren auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  einzusetzen, die noch mit Co-Katalysatoren beladen sind. Die Menge an Co-Katalysator wird so bemessen,

5 daß das molare Verhältnis von Re zu Co-Katalysator 50:1 bis 1:2, vorzugsweise 5:1 bis 1:2, beträgt. Bevorzugte Co-Katalysatoren sind Verbindungen der Formel  $\text{MRR}'_m$ ,

wobei

R für ein Alkyl- oder Arylrest und

R' für Halogen-, Alkyl- oder Arylrest steht, und

10 M für m gleich 2 Aluminium und für m gleich 3 Zinn oder Blei bedeutet.

Beispiele für Reste R und R' sind der Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und Phenylrest. Ein Beispiel für einen Halogenrest ist der Chlorrest.

Insbesonders verwendete Co-Katalysatoren sind Blei- oder Zinnverbindungen der oben angegebenen Formel. Beispiele hierfür sind Zinntetramethyl, Zinntetraethyl, Zinntetra-n-butyl, Bleitetramethyl, Bleitetraethyl und Bleitetra-n-butyl.

Die Herstellung der einzusetzenden Trägerkatalysatoren ist an sich bekannt, sie erfolgt beispielsweise durch Imprägnierung des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumperrhenat und anschließender thermischer Behandlung des Guts, wobei die Rheniumverbindung in das Oxid überführt wird.

Die Behandlung des  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakts mit Co-Katalysator erfolgt zweckmäßigerweise durch

20 Behandlung des Katalysatormaterials mit Lösungen der entsprechenden Verbindung in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Metathese-inerte Lösungsmittel, die auch zur Verdünnung der Ausgangssubstanzen eingesetzt werden, wie Alkane beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan, Cyclohexan, Petrolether vom Siedebereich von 30 bis 60 °C, chlorierte Kohlenwasserstoffe beispielsweise Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Aromaten beispielsweise Chlorbenzol, m-Dichlorbenzol.

Vorzugsweise wird in einer Festbettanordnung gearbeitet, wobei gelöstes Cyclopolyoctenyl ggf. im Gemisch mit Cycloalkamonoen das Katalysatorbett als Flüssigphase durchströmt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird erfindungsgemäß so eingestellt, daß Verweilzeiten von 10 bis 600 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 200 Sekunden, eingehalten werden.

30 Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion bei Drucken von 0,1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 10 bar, durchgeführt. Beim Arbeiten unter erhöhtem Druck kann die Reaktionstemperatur durchaus erhöht werden.

Beispielsweise wird zur Durchführung des Verfahrens ein mit Katalysator gefüllter Rohrreaktor in vertikaler Anordnung von einer Lösung von Cyclopolyoctenyl und ggf. Cycloalkamonoen durchströmt. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wird einer Destillationsvorrichtung aufgegeben und in seine Komponenten getrennt. Das Zielprodukt fällt als relativ hochsiedende Fraktion an. In der Praxis wird zumeist ein kontinuierlicher Betrieb aufrechterhalten, wobei das als Leichtsieder anfallende Lösungsmittel sowie ggf. nicht umgesetztes Cycloalkamonoen im Kreislauf geführt und nach Beschickung mit neuem Ausgangsprodukt in den Reaktor zurückgeleitet wird.

40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, makrocyclische Alkadiene mit vorzugsweise 15 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Cyclohexadecadien-1,9 und Cyclopentadecadien-1,8, in guten Ausbeuten herzustellen. Die Ausbeuten der Reaktion liegen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Cycloolefin, bei bis zu 40 %. Es gelingt damit, chemisch an sich schwer zugängliche Verbindungen in wirtschaftlicher Weise herzustellen. Die Zielprodukte finden insbesondere Verwendung auf dem Riechstoffsektor, beispielsweise als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Moschus-Riechstoffen.

### Beispiel 1

50

Herstellung von Cyclohexadecadien-1,9 durch Metathese eines Cyclopolyoctenyl-Gemisches

Es wurde ein Rohrreaktor (Länge 70 cm, Durchmesser 8 cm) in vertikaler Anordnung verwendet, der mit 1,8 kg Trägerkatalysator beaufschlagt war. Der Katalysator enthielt 3,5 Gew.-%  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und 1,3 Gew.-% Zinntetramethyl. Als Trägermaterial wurde ein zu Zylindern geformtes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 190 m<sup>2</sup>/g verwendet. Durch das Katalysatorbett wurde eine 0,0052 molare Lösung eines Cyclopolyoctenylgemisches in Pentan geleitet. Die Zusammensetzung des eingesetzten Cyclopolyoctenylgemisches ist in Tab. 1 wiedergegeben. Die Temperatur im Katalysatorbett betrug 20

\* C ; der Druck 1,03 bar. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches betrug 80 Sekunden.

Tab. 1

5 Zusammensetzung des Cyclopolyoctenylengemisches in Gew.-%	
10 Polymerisierungsgrad	Anteil (Gew.-%)
3	42,5
4	23,8
5	13,3
6	7,9
7 und größer	10,1

Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde einer Destillationsvorrichtung zugeführt, wobei n-Pentan abdestilliert und nach Beladen mit frischem Cyclopolyoctenylengemisch wieder in den Reaktor 20 zurückgeführt wurde. Das nach dem Abdestillieren des n-Pentan verbleibende Reaktionsprodukt wurde gaschromatographisch analysiert.

Das Produktgemisch setzte sich demnach aus 39,5 Gew.-% Cyclohexadecadien und 60,5 Gew.-% höheren Cyclopolyoctenylen zusammen.

25  
Beispiel 2

Herstellung von Cyclohexadecadien-1,9 durch Metathese eines Cyclopolyoctenylengemisches

30 Es wurde ein Rohrreaktor (Länge 155 cm, Durchmesser 25 cm) in vertikaler Anordnung verwendet, der mit 38 kg Trägerkatalysator gefüllt war. Die Zusammensetzung des Katalysators war wie in Beispiel 1 beschrieben.

35 Durch das Katalysatorbett wurde eine 0,022 molare Lösung (bezogen auf Cycloocteneinheiten) eines Cyclopolyoctenylengemisches in n-Pentan geleitet. Die Zusammensetzung Cyclopolyoctenylengemisches zu Cycloocten betrug 3:1 (in Gewichtsanteilen). Das verwendete Cyclopolyoctenylengemisch wies die in Tab. 1 in Beispiel 1 wiedergegebene Zusammensetzung auf. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches betrug 95 Sekunden, die Temperatur im Katalysatorbett 23 °C und der Druck 1,05 bar.

40 Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde einer Destillationsvorrichtung zugeführt, wobei das Lösungsmittel abdestilliert und nach Beladen mit neuem Cyclopolyoctenylengemisch der oben genannten Zusammensetzung wieder in den Reaktor zurückgeführt wurde.

45 Insgesamt wurde auf diese Weise 274,4 kg Cycloolefingemisch umgesetzt. Eine Aufdestillation des Reaktionsgemisches ergab 68,6 kg Cyclohexadecadien, entsprechend einer Ausbeute von 25 % bezogen auf die eingesetzte Gesamtzahl an Cycloolefinen.

Ansprüche

50 1. Verfahren zur Herstellung von Cycloalkadienen in Flüssigphase durch Metathesereaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dadurch gekennzeichnet, daß ein Cyclopolyoctenylengemisch mit einem Polymerisierungsgrad größer oder gleich drei als 0,005 bis 0,2 molare Lösungen bei Verweilzeiten von 10 bis 600 Sekunden mit dem Trägerkatalysator in Kontakt gebracht wird.

55 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Cycloalkamonoen/Cyclopolyoctenylengemisch verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 0,05 molare Lösungen verwendet werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeiten 10 bis 200 Sekunden betragen.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Cyclopolyoctenylene mit einem Polymerisierungsgrad von 3 bis 50 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Cycloalkamonoenen im Cyclopolyoctenyl/Cycloalkamonoen-Gemisch 1 bis 90 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches) beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial aufweisen, wobei die spezifische Oberfläche des Trägermaterials 100 bis 300 m<sup>2</sup>/g nach BET beträgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil an Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> am Gesamtgewicht des Katalysators 3 bis 20 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, die mit Co-Katalysatoren beladen sind, wobei die Menge an Co-Katalysator so bemessen wird, daß das molare Verhältnis von Re zu Co-Katalysator 50:1 bis 1:2 beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysatoren Verbindung der Formel

MRR<sub>m</sub>,

wobei

R für Alkyl- oder Arylrest und

R' für Halogen-, Alkyl- oder Arylrest steht, und

20 M für m gleich 2 Aluminium und für m gleich 3 Zinn oder Blei bedeutet, eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)												
A, D	US-A-4 668 836 (EBERLE et al.) -----		C 07 C 6/06												
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)												
			C 07 C 6/00												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 22-09-1989</td> <td>Prüfer VAN GEYT J.J.A.</td> </tr> <tr> <td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">           X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichtschriftliche Offenbarung            P : Zwischenliteratur         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze            E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführtes Dokument            L : aus andern Gründen angeführtes Dokument            .....            &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-09-1989	Prüfer VAN GEYT J.J.A.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-09-1989	Prüfer VAN GEYT J.J.A.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															